



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 27 146 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 08 G 63/85
C 08 G 63/91

⑳ Aktenzeichen: 101 27 146.8
㉒ Anmeldetag: 2. 6. 2001
㉔ Offenlegungstag: 5. 12. 2002

DE 101 27 146 A 1

㉗ Anmelder:
Zimmer AG, 60388 Frankfurt, DE

㉘ Erfinder:
Seidel, Eckhard, 60389 Frankfurt, DE; Wilhelm, Fritz,
61184 Karben, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat

⑤7 Bei einem Verfahren zur Herstellung von PBT wird ein Gemisch aus BDO und TPA in Gegenwart einer Katalysatorlösung verestert und das Voresterungsprodukt polykondensiert. Um die Bildung von Ablagerungen im PBT zu vermeiden, enthält die Katalysatorlösung 0,05 bis 10 Gew.-% Alkyltitanat, 85 bis 99 Gew.-% BDO, 50 bis 50000 ppm bifunktionelle Carbonsäureäquivalente und/oder monofunktionelle Hydroxycarbonsäureäquivalente und höchstens 0,5 Gew.-% Wasser.

DE 101 27 146 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat (PBT) aus Butandiol (BDO) und Terephthalsäure (TPA) oder aus Butandiol (BDO) und Dimethylterephthalat (DMT), bei dem ein Gemisch aus BDO und TPA oder BDO und DMT in Gegenwart von Alkyltitanat enthaltender Katalysatorlösung bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 260°C einer Veresterung bzw. Umesterung und anschließend einer Polykondensation unterworfen wird.

[0002] Bekanntlich wird PBT aus TPA oder DMT durch Umsetzung mit BDO unter Einsatz von Katalysatoren hergestellt. Aus der Vielzahl verwendeter Katalysatoren haben sich insbesondere Alkyltitanate, vorzugsweise Tetrabutylorthotitanat und Tetraisopropylorthotitanat auf Grund ihrer Effizienz und großtechnischen Verfügbarkeit durchgesetzt (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A 21, Seite 237). Die Alkyltitanate besitzen Eigenschaften, die sich bei der Herstellung von PBT nachteilig auswirken, weil sie zur Hydrolyse neigen und insbesondere beim Verfahren zur Herstellung von PBT auf Basis von TPA bei der Veresterung unlösliche Partikel bilden, die nicht nur die Standzeiten der Filter für die PBT-Schmelze verkürzen, sondern auch die Qualität des hergestellten PBT beeinträchtigen. In Folge ihrer Flüchtigkeit, thermischen Zersetzbarkeit und leichten Reduzierbarkeit können Alkyltitanate auch titanhaltige dunkle Abscheidungen an den Reaktorwänden und in der Prozesskolonne bilden, die die Qualität des hergestellten PBT beeinträchtigen.

[0003] Um die negativen Effekte von Alkyltitanat bei der Herstellung von PBT zu vermeiden, sind verschiedene Stabilisierungsmethoden für die Katalysatoren bekannt (WO-A-99/45 056), indem diesen zusätzliche prozessfremde Stoffe zugesetzt sind, die aber wiederum Nachteile mit sich bringen.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine hydrolyse- und lagerstabile Katalysatorlösung mit verbesserter Reaktivität bereitzustellen, die bei der Herstellung von PBT, insbesondere auch bei der Veresterung keine Ablagerungen bildet. Darüber hinaus sollen schädliche Einflüsse auf das hergestellte PBT sowie auch störende Rückstände auf den Produktschmelzefiltern vermieden werden.

[0005] Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, dass die Katalysatorlösung 0,05 bis 10 Gew.-% Alkyltitanat, 85 bis 99 Gew.-% BDO, 50 bis 50.000 ppm, vorzugsweise 50 bis 30.000 ppm Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Monohydroxyalkyldicarbonsäure und höchstens 0,5 Gew.-% Wasser enthält. Eine solche Katalysatorlösung bildet eine klare, partikelfreie Mischung der angeführten Komponenten.

[0006] Die Katalysatorlösung ist sowohl für die kontinuierliche als auch die diskontinuierliche Herstellung von PBT durch Veresterung von TPA mit BDO als auch für die Umesterung von DMT mit BDO geeignet. Die Katalysatorlösung kann unter inerten Bedingungen dauerhaft bei Temperaturen oberhalb von 25°C in flüssigem und bei Temperaturen unterhalb von 20°C auch in festem Zustand gelagert werden. Ein entscheidender Vorteil der Katalysatorlösung ist, dass ihre hervorragende Stabilität auf der Verwendung prozesskonformer Komponenten beruht, die vollständig in das hergestellte PBT eingebaut sind und nicht als nachteilig wirkendes Nebenprodukt zurückbleiben. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von TPA oder Isophthalsäure in BDO als Lösungsmittel für Alkyltitanat herausgestellt, da dadurch die Polymereigenschaften von PBT nicht oder nur unwesentlich beeinflusst werden.

[0007] Die Herstellung der Katalysatorlösung erfolgt dadurch, dass zunächst eine Vorlösung durch Mischen von BDO mit Alkyltitanat bei Temperaturen von 50 bis 230°C erzeugt und dieser Vorlösung Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester zugesetzt werden.

[0008] Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der Katalysatorlösung besteht darin, dass zunächst eine Vorlösung durch Mischen von BDO mit Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Monohydroxyalkyldicarbonsäure bei Temperaturen von 50 bis 230°C erzeugt und dieser Vorlösung Alkyltitanat zugegeben wird. Die Katalysatorlösungen dürfen nur einen begrenzten Wassergehalt von höchstens 0,5 Gew.-% aufweisen, da bei einem größeren Wassergehalt in der weiteren Verarbeitung Trübungen oder Ausfällungen entstehen können. Die Katalysatorlösungen weisen einen Trübungswert NTU (Normal Turbidity Unit) von ≤ 1 auf. Der NTU-Wert, der einen Maßstab für die Trübung von Lösungen darstellt, wird an einer 10gew.-%igen Lösung von Polyester in Phenol/Dichlorbenzol (3 : 2 Gew.-Teile) im Nephelometer der Firma Hach (Typ XR, nach US-Patent 4 198 161) mit einer Küvette von 22; 2 mm Durchmesser in Analogie zu der für Wasser gebräuchlichen DIN-Norm 38 404, Teil 2 bestimmt. Dabei wird die Intensität des Streulichts im Vergleich zu einer Formalinstandardlösung abzüglich des Wertes vom Lösungsmittel (ca. 0,3 NTU) gemessen. Lösungen mit NTU-Werten ≤ 2 sind vollständig klar; bei NTU-Werten > 2 treten zunehmend Trübungen auf.

[0009] Für die Herstellung der Katalysatorlösungen sind sowohl aromatische als auch aliphatische Dicarbonsäuren einzeln oder zu mehreren als Gemisch einsetzbar. Aromatische Dicarbonsäuren sind u. a. TPA und Isophthalsäure. Zu den aliphatischen Dicarbonsäuren gehören u. a. Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure. Die Dicarbonsäuren sind ganz oder teilweise durch aromatische und aliphatische Hydroxycarbonsäuren und/oder Monohydroxyalkyldicarbonsäure, insbesondere Monohydroxybutylterephthalsäure ersetzbar. Aromatische Hydroxycarbonsäuren sind u. a. 3-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxybenzoesäure. Aliphatische Hydroxycarbonsäuren sind u. a. Hydroxybuttersäure, Hydroxypropionsäure und Glykolsäure. Es können auch Gemische dieser Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden. Die Monohydroxybutylterephthalsäure wird im Prozess aus TPA und BDO gebildet. Als Alkyltitanat haben sich insbesondere Tetrabutylorthotitanat und Tetraisopropyltitanat als geeignet erwiesen.

[0010] Zur Herstellung von PBT ist es möglich, die Katalysatorlösung im Verfahren an einer Stelle oder gleichzeitig auch an mehreren Stellen zu dosieren. So kann die Katalysatorlösung beispielsweise bereits dem Pastenansatz oder in eine nachfolgende Prozessstufe oder in eine Schmelzetransferleitung zudosiert werden. Möglich ist auch, die Katalysatorlösung in den Rücklaufstrom des BDO von der Prozesskolonne zur ersten Prozessstufe und gegebenenfalls in eine nachfolgende Prozessstufe einzuspeisen.

[0011] Eine besonders vorteilhafte Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt die unmittelbare Erzeugung der Katalysatorlösung innerhalb des Verfahrens zur Herstellung von PBT dar, wobei Alkyltitanat in einer Mischstrecke mit dem terephthalsäuren Rücklaufstrom des BDO von der Prozesskolonne zur ersten Veresterungsstufe und/oder weiteren Veresterungsstufen in die Katalysatorlösung überführt wird. Der Rücklaufstrom des BDO beinhaltet in diesem Fall

die erfindungsspezifische Vorlösung.

[0012] In der Zeichnung ist das Verfahren zur Herstellung von PBT aus BDO und TPA als apparatives Fließbild beispielhaft dargestellt und wird nachfolgend näher erläutert:

[0013] Einem Rührbehälter (1) werden über Leitung (2) TPA und über Leitung (3) BDO zugeführt und zu einer Paste gemischt, die über Leitung (4) in einen mit einem Heizmantel (5) umgebenen und mit einem zusätzlichen Heizelement (6) ausgerüsteten Rührreaktor (7) zur Veresterung eingespeist wird. Bei der Veresterung entstehen ein flüssiges BDO-Oligomeren-Gemisch und Dampf, letzterer besteht im wesentlichen aus Wasser, BDO, Tetrahydrofuran (THF). Im Falle der Umesterung von DMT im Rührreaktor (7) enthält der gebildete Dampf im wesentlichen Methanol, BDO, THF und Wasser. Die Veresterung im Rührreaktor (7) erfolgt in Gegenwart der über Leitung (8) zugeführten Katalysatorlösung. Der im Rührreaktor (7) gebildete Dampf verlässt über Leitung (9) den Rührreaktor (7) und wird der Destillationskolonne (10) zugeführt, in der Wasser und THF über Kopf abgetrennt werden. Das Kopfprodukt der Destillationskolonne (10) wird über Leitung (11) dem Kühler (12) zugeführt, aus dem das Kondensat über Leitung (13) zu dem Rücklaufverteiler (14) läuft. Aus dem Rücklaufverteiler (14) werden Wasser und THF über Leitung (15) abgezogen und der Rücklauf über Leitung (16) zum Kopf der Destillationskolonne (10) zurückgeführt. Aus dem Sumpf der Destillationskolonne wird über Leitung (17) ein aus schwerer siedenden Komponenten bestehendes, üblicherweise 90 bis 99 Gew.-% BDO und 50 bis 3000 ppm Dicarbonsäure und Monohydroxyalkyldicarbonsäure, die durch Monomerenverdampfung und gegebenenfalls durch nachfolgende Hydrolyse von Esterbindungen entstanden sind, enthaltendes Gemisch, abgezogen. Der größere Teil des Gemisches wird direkt über Leitung (18) dem Rührreaktor (7) zugeleitet, während dem kleineren Teil des über Leitung (19) dosierten Gemisches Alkyltitanat über Leitung (20) zugegeben wird, so dass die für die Katalysatorlösung gewünschte Zusammensetzung entsteht. Im Falle der Umesterung von DMT ist es vorteilhaft, neben Alkyltitanat Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure im Gewichts-Verhältnis Titan : Säure von 10 : 1 bis 1 : 10 über Leitung (20) als Vorlösung in Leitung (19) einzuspeisen. Das Gemisch aus schwerer siedenden Komponenten und Katalysatorlösung durchläuft eine Mischstrecke (21), in der die Homogenisierung durch statische Mischelemente erreicht wird. Die fertige Katalysatorlösung gelangt über Leitung (8) in den in Leitung (18) fließenden Rücklaufstrom des BDO und weiter in den Rührreaktor (7).

[0014] Es besteht auch die Möglichkeit, Katalysatorlösungen ganz oder teilweise an der Dosierstelle (22) dem Rührbehälter (1) aufzugeben, und/oder an der Dosierstelle (23) in die Pastenleitung (4) und/oder an der Dosierstelle (24) in die Transferleitung (25) zwischen dem Rührreaktor (7) und dem ebenfalls gerührten Vorkondensationsreaktor (26) einzuspeisen. Der Reaktor (26) besitzt einen Heizmantel (27) und ein zusätzliches Heizelement (28). Das Prepolymer aus dem Rührreaktor (26) gelangt über Leitung (29) in den Polykondensationsreaktor (30). Das dort erzeugte PBT wird über Leitung (31) abgepumpt. Über Leitung (32) werden die gebildeten Dämpfe aus dem Rührreaktor (26) und über Leitung (33) aus dem Reaktor (30) abgesaugt. Die Temperaturen in den Reaktoren (7, 26, 30) liegen im Bereich von 130 bis 260°C.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren ist nachstehend durch mehrere Ausführungsbeispiele näher erläutert.

1.0 Herstellung von Vorlösungen für die Katalysatorlösungen

[0016] 1.1 97,85 Gew.-% BDO mit einem Wassergehalt von 0,3 Gew.-% werden mit 0,05 Gew.-% TPA versetzt und unter Rühren auf eine Temperatur von 80°C erhitzt, bei dieser Temperatur 30 min. lang gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Vorlösung ist klar, es bilden sich keine Ausfällungen und der NTU-Wert beträgt 0,36. Bei Lagerung der Vorlösung unter Luftabschluss bei einer Temperatur von 25°C behält diese über eine Dauer von 14 Tagen ihre Konsistenz, wie ein unveränderte NTU-Wert zeigt.

[0017] Für den Fall, dass die Vorlösung ohne Erhitzung auf eine Temperatur von 80°C erzeugt wird, bilden sich innerhalb von 24 h Ausfällungen.

[0018] 1.2 96,5 Gew.-% BDO mit einem Wassergehalt von 0,15 Gew.-% werden mit 1,5 Gew.-% Isophtalsäure versetzt und unter Rühren auf eine Temperatur von 80°C erhitzt, 30 min. lang bei dieser Temperatur gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Vorlösung ist klar, es bilden sich keine Ausfällungen. Der NTU-Wert beträgt 0,35. Bei Lagerung unter Luftabschluss bei einer Temperatur von 25°C bleibt die Konsistenz der Vorlösung über eine Dauer von 14 Tagen erhalten. Der NTU-Wert bleibt unverändert.

2.0 Herstellung von Katalysatorlösungen

[0019] 2.1 Es werden der gemäß Beispiel 1.1 erzeugten Vorlösung bei einer Temperatur von 40°C 2,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat unter Rühren zugegeben und das Rühren bei einer Temperatur von 80°C eine Stunde lang fortgesetzt. Die gebildete Katalysatorlösung ist klar, besitzt eine gelbliche Eigenfarbe und einen NTU-Wert von 0,50. Die unter Luftabschluss bei einer Temperatur von 25°C über eine Dauer von 14 Tagen gelagerte Katalysatorlösung behält ihre Konsistenz, was durch einen NTU-Wert von 0,44 belegt wird.

[0020] 2.2 Es werden der nach Beispiel 1.2 erzeugten Vorlösung bei einer Temperatur von 40°C 2,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat unter Rühren zugesetzt und das Rühren bei einer Temperatur von 80°C eine Stunde lang fortgesetzt. Die auf diese Weise erzeugte Katalysatorlösung behält bei einer Lagerungstemperatur von 25°C und unter Luftabschluss für die Dauer von 14 Tagen ihre Konsistenz, wie NTU-Wert = 0,91 zeigt.

[0021] 2.3 Es werden der nach Beispiel 1.2 hergestellten Vorlösung bei einer Temperatur von 40°C 7,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat unter Rühren zugegeben und das Rühren bei einer Temperatur von 80°C eine Stunde lang fortgesetzt. Die erzeugte Katalysatorlösung ist klar und behält unter Luftabschluss bei einer Lagerungstemperatur von 25°C über eine Dauer von 14 Tagen ihre Konsistenz. Der NTU-Wert beträgt 0,89.

[0022] 2.4 97,4 Gew.-% BDO werden mit 2,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat vermischt und unter Rühren auf 80°C erwärmt, dann 0,5 Gew.-% TPA zugegeben, unter Rühren auf eine Temperatur von 160°C erhitzt und über eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, wobei TPA vollständig gelöst wird. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur besitzt die Katalysatorlösung einen NTU-Wert von 0,66. Die Katalysatorlösung behält bei einer Lagerungsdauer von 14 Tagen bei einer

Temperatur von 25°C unter Luftabschluss ihre Konsistenz. Der NTU-Wert bleibt unverändert.

[0023] Ebenso klare Katalysatorlösungen ergeben sich, wenn an Stelle von TPA die gleiche Menge p-Hydroxybenzoesäure oder Malonsäure eingesetzt wird; Proben dieser Katalysatorlösung zeigen einen NTU-Wert von 0,69 für p-Hydroxybenzoesäure und einen NTU-Wert von 0,79 für Malonsäure.

[0024] 2.5 Einer Probe des Rücklaufs des BDO aus dem Sumpf der Prozesskolonne einer kontinuierlichen Anlage zur Veresterung von TPA und BDO, die 3000 ppm TPA-Äquivalente auf Grund der gemessenen Säurezahl enthält, werden bei einer Temperatur von 85°C 2 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat zudosiert. Die gebildete Katalysatorlösung ist mit einem NTU-Wert = 0,51 klar; sie behält während einer Lagerungsdauer von 14 Tagen bei einer Temperatur von 25°C ihre Konsistenz.

[0025] 2.6 In den 190°C heißen Rücklaufstrom des BDO aus dem Sumpf der Prozesskolonne, der 3000 ppm TPA-Äquivalente enthält, wird Tetrabutylorthotitanat mit einer Temperatur von 25°C in einer Menge von 0,07 Gew.-% dosiert und in einer Mischstrecke bestehend aus 6 statischen Mischern mit dem BDO vermischt. Die resultierende Katalysatorlösung wird als modifizierter Rücklauf aus der Prozesskolonne in den Veresterungsreaktor gespeist, wobei eine Titankonzentration von 100 ppm bezogen auf PBT eingestellt wird. Diese Katalysatorlösung weist einen NTU-Wert von 0,57 auf, ihre Konsistenz bleibt über eine Lagerungsdauer von 14 Tagen bei einer Temperatur von 25°C erhalten.

[0026] Die Beständigkeit der gemäß den Beispiel 2.1, 2.2, 2.3 und 2.4 hergestellten Katalysatorlösungen unter Einwirkung von Feuchtigkeit wird bei Raumtemperatur geprüft, indem Proben von Katalysatorlösungen von jeweils 100 g und einer Temperatur von 25°C mit 0,5 g, 1,2 g und 5,0 g Wasser versetzt werden, so dass sich der Wassergehalt des BDO ausgehend von einem anfänglichen Wassergehalt von 0,3 Gew.-% auf 0,8 Gew.-%, 1,5 Gew.-% und 6,3 Gew.-% erhöht. Bei Lagerung unter Luftabschluss für die Dauer von 14 Tagen bei einer Temperatur von 25°C bleiben die Katalysatorlösungen mit einem Wassergehalt von 0,8 Gew.-% unverändert. Es hat sich weiter gezeigt, dass Katalysatorlösungen, die einen Wassergehalt von ≥ 1 Gew.-% aufweisen, bereits nach 2 Stunden trüb werden und sich innerhalb von 4 Tagen ein irreversibler Niederschlag bildet.

3.0 Diskontinuierliche Herstellung von PBT-Prepolymer

[0027] 3.1 Ein 5-l-Rührreaktor wird mit 22,5 g einer nach Beispiel 2.2 hergestellten Katalysatorlösung, 1127 g TPA (einschließlich der in der Katalysatorlösung gelösten Menge) und 1813 g BDO (einschließlich des in der Katalysatorlösung enthaltenen BDO) beschickt. Die Befüllung wird nach dreimaliger Inertisierung mit Stickstoff innerhalb von 2 Stunden unter Rühren auf eine Temperatur von 235°C bei Normaldruck aufgeheizt und bei dieser Temperatur über 2 Stunden bei einem Druck von 400 mbar verestert. Danach folgt über eine Dauer von insgesamt 100 min eine Vorkondensation bei einer Temperatur von 240°C, einem Druck von 50 mbar und einer Rührgeschwindigkeit von 100 min⁻¹.

[0028] Nach Beendigung der Vorkondensation wird die Schmelze mittels Stickstoff als Strahl aus dem Reaktor gedrückt und auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Pfanne aufgefangen und erstarrt. Zur Analyse wird das Produkt gemahlen und dessen Intrinsische Viskosität und Filterbelastungswert bestimmt. Die ermittelten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

[0029] Die Intrinsische Viskosität (IV) wird bei 25°C an einer Lösung von 500 mg Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol um 1,2-Dichlorbenzol (3 : 2 Gewichtsteile) gemessen und stellt ein Maß für das Molekulargewicht der Probe dar.

[0030] Das Filtrationsverhalten der Produktschmelzen ergibt sich durch Messung des für die Reinheit der Produkte charakteristischen Filterbelastungswertes, indem das bei einer Temperatur von 130°C und unter einem reduzierten Druck von < 1 mbar über 13 Stunden getrocknetes PBT-Prepolymer in einem Laborextruder aufgeschmolzen und durch einen Scheibenfilter mit einer Maschenweite von 15 μ m und einer Filterfläche von 2,83 cm² mittels Zahnradpumpe bei einer Temperatur von 260°C gedrückt wird. Die Druckzunahme vor dem Filter wird in Bezug auf die geförderte Schmelzemenge aufgezeichnet und die Filtrierbarkeit als Filterbelastungswert (FW) berechnet: $FW = \text{Druckanstieg } \Delta p [\text{bar}] \cdot \text{Filterfläche} [\text{cm}^2] / \text{Schmelzemenge} [\text{kg}]$.

[0031] 3.2 Zur diskontinuierlichen Herstellung von PBT-Prepolymer wird unter sonst gleichen Verfahrensbedingungen wie im Beispiel 3.1 eine nach dem Beispiel 2.3 erzeugte Katalysatorlösung benutzt. Die Werte für die Intrinsische Viskosität und für die Filterbelastung sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

[0032] 3.3 Zur diskontinuierlichen Herstellung von PBT-Prepolymer wird, wie im Beispiel 3.1 beschrieben, TPA und BDO zusammen mit 76,6 g Katalysatorlösung bei Verwendung von p-Hydroxybenzoesäure nach Beispiel 2.4 eingesetzt. Das hergestellte Produkt besitzt die in Tabelle 1 für die Intrinsische Viskosität und die Filterbelastung angegebenen Werte.

[0033] 3.4 In einem 5-l-Rührreaktor werden 13,2 g einer nach dem Beispiel 2.3 hergestellten Katalysatorlösung, 1316 g DMT und 900 g BDO (einschließlich des BDO in der Katalysatorlösung) eingefüllt. Nach dreimaligen Inertisieren mit Stickstoff wird die Charge unter Rühren bei Normaldruck innerhalb von einer Stunde auf eine Temperatur von 150°C aufgeheizt, 30 min lang bei dieser Temperatur gehalten und anschließend innerhalb von 2 Stunden auf eine Temperatur von 235°C aufgeheizt und unter Entfernung des Methanols umgeestert. Danach wird das Umesterungsprodukt bei einer Temperatur von 240°C, einem Druck von 50 mbar über die Dauer von 100 min und einer Rührgeschwindigkeit von 100 min⁻¹ vorkondensiert. Nach Beendigung der Prepolykondensation wird die Schmelze mittels Stickstoff als Strang aus dem Reaktor gedrückt und auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Pfanne aufgefangen. Die Intrinsischen Viskositäten und die Filterbelastungswerte der Prepolymere sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

[0034] 3.5 Zum Zwecke des Vergleichs wird zur diskontinuierlichen Herstellung von PBT-Prepolymer unter sonst gleichen Verfahrensbedingungen wie im Beispiel 3.1 als Katalysatorlösung Tetrabutylorthotitanat bei Raumtemperatur direkt mit BDO gemischt. Der ermittelte Wert für die Intrinsische Viskosität des Prepolymers ist unverändert, während die Filterbelastung um ein Vielfaches erhöht ist, wie in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Prepolymeranalysen

Beispiel		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
IV	dl/g	0,168	0,170	0,174	0,174	0,165
Filterbelastungswert	bar · cm ² /kg	5	7	6	6	138

4.0 Diskontinuierliche Polykondensation von PBT-Prepolymeren

[0035] Im Anschluss an die Herstellung der PBT-Prepolymere im 5-l-Rührreaktor wird eine Polykondensation bei einer Temperatur von 245°C und einem Vakuum von 0,5 mbar über eine Zeit von insgesamt 180 min durchgeführt. Die anfängliche Drehzahl beträgt 100 min⁻¹; nach Erreichen eines bestimmten Referenzmoments wird die Drehzahl bei diesem konstanten Moment bis auf etwa 30 min⁻¹ zurückgeführt, womit vergleichbare Werte für die Intrinsischen Viskositäten erreicht werden. Im Anschluss an die Polykondensation wird die Produktschmelze als Strang aus dem Rührreaktor gepresst, durch eine Kühlwanne geführt und zu Chips geschnitten. In nachfolgender Tabelle 2 sind die Messergebnisse für die Intrinsische Viskositäten und die Filterbelastung dieser aus den Prepolymeren gemäß den Beispielen 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 und 3.5 hergestellten Polymere wiedergegeben. Zusätzlich sind die Ergebnisse der COOH-Endgruppenbestimmung angeführt.

[0036] Die COOH-Endgruppenkonzentration wird mittels photometrischer Titration mit 0,05%-iger äthanolischer Kalilauge gegen Bromthymolblau einer Lösung eines Polyesters in einem Gemisch aus o-Kresol und Chloroform (70 : 30 Gewichtsteile) bestimmt.

Tabelle 2

Polymeranalysen

Prepolymere aus Beispiel		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
IV	dl/g	0,847	0,860	0,855	0,852	0,860
Filterbelastungswert	bar · cm ² /kg	10	9	11	10	98
COOH-Endgruppen	meq./kg	12	13	13	12	13

5.0 Kontinuierliche Herstellung von PBT-Prepolymer mit anschließender diskontinuierlicher Polykondensation

[0037] 5.1 In einem Pastenmischer werden TPA und BDO im Molverhältnis von 1 : 1,5 angerührt und über eine Zahnradpumpe in einer Menge von 2.66 kg/h stationär in einen mantelbeheizten ersten gerührten Reaktor dosiert. Zusätzlich wird in den Sumpf des ersten Reaktors Katalysatorlösung, hergestellt gemäß Beispiel 2.5, mit einem Gehalt von 120 ppm Titan, bezogen auf das Polymer, zusammen mit 1.193 kg/h Mol BDO, bezogen auf TPA, eingespeist. Die Verweilzeit des Veresterungsprodukts im ersten Reaktor beträgt 80 min, die Temperatur 245°C und der Druck 400 mbar unter Beibehaltung einer konstanten Füllhöhe im ersten Reaktor. Der entstehende Dampf aus Wasser, BDO und THF wird über Kopf kontinuierlich abgezogen, in gekühlten vorevakuieren Rezipienten niedergeschlagen und periodisch entnommen. Das Veresterungsprodukt gelangt aus dem ersten Reaktor über eine Verbindungsleitung mit Drosselventil zu einem zweiten gerührten Reaktor, in dem das es während einer Verweilzeit von 30 min bei einer Temperatur von 250°C und einem Druck von 50 mbar unter Beibehaltung einer konstanten Füllhöhe vorpolykondensiert wird. Der in dem zweiten Reaktor gebildete, aus BDO und leichter siedenden Komponenten bestehende Dampf, wird über Kopf kontinuierlich abgezogen, in gekühlten Vorlagen aufgefangen und periodisch abgeführt. Das in dem zweiten Reaktor entstandene Prepolymer wird über eine Zahnradpumpe in einer Menge von 2 kg/h ausgetragen, in stündlich wechselnden, mit flüssigen Stickstoff gekühlten Metallgefäßen aufgefangen und eingefroren. Die Prepolymer-Kennwerte betragen für die Intrinsische Viskosität 0,256 dl/g und die Filterbelastung 18 bar · cm²/kg.

[0038] 5.2 Zum Vergleich werden bei der vorstehend beschriebenen kontinuierlichen Herstellung von PBT-Prepolymer anstelle von Katalysatorlösung 2,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat bei Raumtemperatur eingesetzt. Die Analysen des Prepolymers ergeben für die Intrinsische Viskosität 0,257 dl/g und für die Filterbelastung 293 bar · cm²/kg.

[0039] 5.3 Das gemäß Beispiel 5.1 kontinuierlich erzeugte PBT-Prepolymer wird nach dem Einfrieren, Mahlen und Aufschmelzen innerhalb 1 h einer diskontinuierlichen Polykondensation, wie im Beispiel 4.0 beschrieben, unterworfen. An einer Probe des auf diesem Wege hergestellten Polymers werden die Intrinsische Viskosität mit 0,856 dl/g, die Filterbelastung mit 15 bar · cm²/kg und die COOH-Endgruppen mit 14 meq/kg bestimmt.

[0040] 5.4 Den gleichen Versuchsbedingungen, wie im Beispiel 4.0 dargestellt, wird das gemäß Beispiel 5.2 hergestellte PBT-Prepolymer unterworfen. Die Polymer-Kennwerte betragen für die Intrinsische Viskosität 0,862 dl/g, für die Filterbelastung 308 bar · cm²/kg und für die COOH-Endgruppen 15 meq/kg.

[0041] Die ermittelten Filterbelastungswerte für die Prepolymere und die Polymere zeigen, dass mit der erfindungsge-
mäß zusammengesetzten Katalysatorlösungen eine PBT-Veresterung bzw. DMT-Umesterung ohne das Auftreten von
Ausfällungen gewährleistet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat (PBT) aus Butandiol (BDO) und Terephthalsäure (TPA),
bei dem ein Gemisch aus BDO und TPA in Gegenwart einer Alkyltitanat enthaltenden Katalysatorlösung bei Tem-
peraturen im Bereich von 130 bis 260°C einer Veresterung und das Produkt der Veresterung einer Polykondensation
unterworfen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Katalysatorlösung 0,05 bis 10 Gew.-% Alkyltitanat, 85 bis
99 Gew.-% BDO, 50 bis 50000 ppm Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Monohydroxyalkyldi-
carbonsäure und höchstens 0,5 Gew.-% Wasser enthält.
2. Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat (PBT) aus Butandiol (BDO) und Dimethylterephthalat
(DMT), bei dem ein Gemisch aus BDO und DMT in Gegenwart einer Alkyltitanat enthaltenden Katalysatorlösung
bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 260°C einer Umesterung und das Produkt der Umesterung einer Polykon-
densation unterworfen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Katalysatorlösung 0,05 bis 10 Gew.-% Alkyltitanat,
85 bis 99 Gew.-% BDO, 50 bis 50000 ppm Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Monohydroxy-
alkyldicarbonsäure und höchstens 0,5 Gew.-% Wasser enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an Dicarbonsäure und/
oder Hydrocarbonsäure und/oder Monohydroxyalkyldicarbonsäure 50 bis 30 000 ppm beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass BDO mit Alkyltitanat bei Tempera-
turen von 50 bis 230°C gemischt und dieser Mischung Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Mo-
nohydroxyalkyldicarbonsäure zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass BDO mit Dicarbonsäure und/oder
Hydrocarbonsäure und/oder Monohydroxyalkyldicarbonsäure bei Temperaturen von 50 bis 230°C gemischt und
dieser Mischung Alkyltitanat zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man aus der Veresterungsstufe ein BDO, Wasser und
Dicarbonsäure enthaltendes Dampfgemisch abzieht, Wasser gegebenenfalls zusammen mit leicht siedenden Kom-
ponenten destillativ abtrennt und dem schwerer siedenden Kondensat bei einer Temperatur von 50 bis 230°C Alkyl-
titanat zumischt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Dicarbonsäure eine oder mehrere
im Gemisch der Terephthalsäure, Isophthalsäure, Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Hydroxycarbonsäure eine oder
mehrere im Gemisch der 3-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 3-Hydroxybuttersäure, Hydroxypropion-
säure und Glykolsäure eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Monohydroxyalkyldicarbon-
säure, Monohydroxybutylterephthalsäure eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Alkyltitanat Tetrabutylorthoti-
tanat eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass Katalysatorlösung zusätzlich in
mindestens einer der Veresterungsstufen nachgeschalteten Polykondensationsstufe eingebracht wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

1012214AA1

